

ABSTRACT

PURPOSE:To provide an excellent barrier characteristic, mechanical strength and creep resistance, by forming the inner and outer layers of polyester consisting mainly of ethylene terephthalate and molding a parison by biaxial stretching blow method with the specified blended components as an intermediate layer. **CONSTITUTION:**The container molded by biaxial stretching blow method using a plastic parison of multiple layers comprises the inner and outer layers formed of polyester consisting mainly of ethylene terephthalate which has the sum of the initial elastic modulus and retarded elastic modulus of not more than 1×10^{10} dyne/cm² at a temperature of 23 deg.C and under a stress of 7×10^7 dyne/cm² and the stationary flow viscosity coefficient of not less than 1×10^{17} poise and the intermediate layer consisting of a plurality of types of resins which have a solubility index of not less than 9.5 and one type of which consists of blended components whose oxygen transmission coefficient is not more than 5×10^{-11} cc.cm/cm².sec.cmHg and contains the polyester of the same surface condition as above-mentioned and the polyamides whose 20 to 80 molar percentage of the sum of diamine, dicarbonic acid and amino carbonic acid consists of the components containing aromatic groups, in the weight proportions within the range from 5:95 to 85:15.

CLAIMS

No Claims were found.

DESCRIPTION

Text Not Available.

⑤ Int.Cl.⁴

B 65 D 1/00

識別記号

庁内整理番号

B-6902-3E

④ 公開 平成1年(1989)6月15日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑭ 発明の名称 中空容器

⑰ 特 願 昭62-308555

⑱ 出 願 昭62(1987)12月8日

⑲ 発 明 者 野 原 繁 三 神奈川県横浜市保土ヶ谷区鎌谷町347-75

⑲ 発 明 者 平 田 貞 夫 神奈川県鎌倉市玉縄2-17-33

⑲ 出 願 人 東洋製罐株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号

⑲ 代 理 人 弁理士 鈴木 郁 男 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

中空容器

2. 特許請求の範囲

(1) 多層プラスチックバリソンの二軸延伸ブロー成形により形成され、

内外表面層が、23℃の温度及び 7×10^7 dyne/cm²の応力下で初期弾性率と遅延弾性率との和が 1×10^{10} dyne/cm²以下であり、定常流動粘性率が 1×10^{17} poise以上であり且つ遅延時間が 6×10^{-3} sec以下の熱可塑性樹脂から成り、

中間層が溶解度指数が9.5以上の複数種の樹脂であって、少なくとも一方の樹脂の酸素透過係数が 5×10^{-11} cc·cm/cm²·sec·cmHg以下であり、各樹脂間の溶解度指数の差が4.5以下で樹脂成分の算術平均的伸び率よりも高い伸び率を有するブレンド物から成る中空容器において、

前記ブレンド物が、エチレンテレフタレート

単位を主体とするポリエステルと、ジアミン成分、ジカルボン酸成分及びアミノカルボン酸成分の合計量の内20乃至80モル%の成分が、芳香族基含有成分から成るポリアミド等を5:95乃至85:15の重量比で含有するブレンド物から成り、内外表面層がエチレンテレフタレート単位を主体とするポリエステルから成ることを特徴とする中空容器。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、プラスチックボトル等の延伸ブロー成形構造物に関し、より詳細には、酸素、炭酸ガス等に対する優れたガスバリアー性と、機械的強度、硬さ、耐クリープ性及び透明性との望ましい組合せを有する延伸ブロー成形構造物に関する。(従来の技術及びその問題点)

従来、ポリオレフィン、特にポリプロピレン等の熱可塑性樹脂を有底或いは無底のバリソンの形に成形し、次いでこのバリソンを例えば、樹脂の融解温度以下といったような比較的低温でその軸

方向に伸長させる工程とバリソンを軸方向と直角方向に膨張させる工程とを、同時に或いはこの順序（即ち逐次）に行い、これにより二軸方向に延伸されたブロー成形構造物を製造することが知られている。この二軸延伸ブロー成形物は、二軸延伸配向による効果として、通常のブロー成形品に比して、機械的強度、硬さ、耐クリープ性、及び透明性の点においては優れているが、炭酸飲料等の液性食品、薬品類、液体化粧料、エアゾール内容物等を充填し、保存するための耐圧性乃至ガスバリアー性ボトルの用途には未だ十分満足し得るものではない。

即ち、前述したポリオレフィン等の樹脂は、二軸延伸性に優れ、特に透明性や機械的強度に優れているとしても、酸素或いは炭酸ガス等の気体透過性が比較的大きいのが難点であり、一方、酸素或いは炭酸ガスに対するガスバリアー性（耐気体透過性）に優れた熱可塑性樹脂に対して、この二軸延伸ブロー技術を適用することは、延伸性の点で不可能に近い。

二軸延伸ブロー成形により形成され、内外表面層が、 23°C の温度及び $7 \times 10^7 \text{ dyne/cm}^2$ の応力下で初期弾性率と遅延弾性率との和が $1 \times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$ 以下であり、定常流粘性率が $1 \times 10^{11} \text{ poise}$ 以上であり且つ遅延時間が $6 \times 10^6 \text{ sec}$ 以下の熱可塑性樹脂から成り、中間層が溶解度指数が9.5以上の複数種の樹脂であって、少なくとも一方の樹脂の酸素透過係数が $5 \times 10^{-11} \text{ cc} \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下であり、各樹脂間の溶解度指数の差が4.5以下で樹脂成分の算術平均的伸び率よりも高い伸び率を有するブレンド物から成る中空容器において、前記ブレンド物が、エチレンテレフタレート単位を主体とするポリエステルと、ジアミン成分、ジカルボン酸成分及びアミノカルボン酸成分の合計量の内20乃至80モル%の成分が、芳香族基含有成分から成るポリアミド等を5:95乃至85:15の重量比で含有するブレンド物から成り、内外表面層がエチレンテレフタレート単位を主体とするポリエステルから成ることを特徴とする中空容器が提供される。

この欠点を解消するものとして、本発明者等による特公開57-42493号公報には、単独では、二軸延伸ブロー成形が不可能乃至困難なガスバリアー性に優れた熱可塑性樹脂を、一定の条件を満たす溶融押出可能な熱可塑性樹脂とブレンドし、このブレンド物層を有することを特徴とするブロー成形構造物が開示されている。

本発明者等は、二軸延伸ブロー成形が不可能乃至困難なガスバリアー性に優れた熱可塑性樹脂に二軸延伸ブロー成形性を与えるという前記発明を見出した後、更に鋭意研究を続けた結果、二軸延伸ブロー成形に適した熱可塑性樹脂を用いて、高いガスバリアー性を有し且つ機械的強度が向上されたブロー成形構造物を見出したのである。

即ち、本願発明の目的は、酸素、炭酸ガス等に対する優れたガスバリアー性と、透明性、強度、耐クリープ性及び硬さ等の物性との組合せに優れた二軸延伸ブロー成形構造物を提供することにある。（問題点を解決するための手段）

本発明によれば、多層プラスチックバリソンの

（作 用）

本発明のブロー成形構造物の中間層となるブレンド物は、溶解度指数が9.5以上の複数種の樹脂であり、少なくとも一方の樹脂の酸素透過係数が $5 \times 10^{-11} \text{ cc} \cdot \text{cm/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下（ 37°C 及び0%RHでの測定）であり、各樹脂間の溶解度指数の差が4.5以下となるように選択し且つ組合せることが二軸延伸成形性と耐気体透過性に関連して重要である。

本明細書において、溶解度指数(Solubility Parameter, Sp値)とは、例えば、J. BRANDRUPら編 "Polymer Handbook" 第4章(John Wiley & Sons, Inc. 発行、1967年)に定義されているように、凝集エネルギー密度(cal/cc)の $1/2$ 乗値として定義される。この溶解度指数は、熱可塑性樹脂の水素結合の強さとも密接に関連しており、水酸基、アミド基、エステル基、ニトリル基或いは塩素が原子等の極性基を重合体主鎖または側鎖に含有する熱可塑性樹脂重合体は、これらの極性基の含有量や分布状態にも関連して、一般に9.5以上の

比較的大きい溶解度指数を示す。

種々の熱可塑性樹脂の内代表的なものについて、このSp値を示すと、下記第1表の通りとなる。この第1表によれば、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル等の極性基を含有する重合体は、大きな溶解度指数を有することがわかる。ただ、これらポリビニルアルコール及びポリアクリロニトリルは、溶融押出が不可能であり、従って、これらは溶融押出可能な共重合体の形に変性して、本発明の目的に使用する必要がある。

第1表：熱可塑性樹脂のSp値

樹 脂	Sp値(cal/cc) ^{1/2}
ポリエチレン	8.0
ポリプロピレン	7.9
ポリブタジエン	8.1
ポリスチレン	8.56
ポリイソブチレン	7.8
ポリ酢酸ビニル	9.4
ポリ塩化ビニル	9.53
ポリメチルメタクリレート	9.6
ポリメタクリロニトリル	10.7
ポリエチレンテレフタレート	10.7
セルロースジアセテート	10.9
ポリ塩化ビニリデン	12.2
ポリヘキサメチレンアジパミド	13.6
ポリビニルアルコール	12.6
ポリアクリロニトリル	15.4

ボン酸成分を含有しているので、本発明に必要な9.5以上の溶解度指数を示す。溶解度指数は、熱可塑性樹脂の水素結合の強さとも密接に関連しており、水酸基、アミド基、エステル基、ニトリル基或いは塩素原子等の極性基を重合体主鎖または側鎖に含有する熱可塑性重合体は、これらの極性基の含有量や分布状態にも関連して、一般に9.5以上の比較的大きい溶解度指数を示すのである。更に、このポリアミドは、ジアミン成分、ジカルボン酸成分及びアミノカルボン酸成分の合計量の内20乃至80モル%の成分が芳香族基含有成分から成るため、エチレンテレフタレート単位を主体とするポリエステルとの間に強固な層間結合が形成され、ガスバリアー性が向上される。上記範囲よりも芳香族成分が少ないと、ガスバリアー性において不満足なものとなり、また上記範囲よりも芳香族成分が多いと、ガスバリアー性には満足し得るとしても、成形加工性において、不満足なものとなり、押出等が困難となる。これは、主鎖中に芳香族基セグメントが含まれているため、エ

酸素透過係数は、その樹脂に特有の酸素の透過のしやすさを表わす固有値であり、例えば、大きいもので、ポリ-4-メチルペンテン-1（未延伸）の 9.40×10^{-11} [cc·cm/cm²/sec·cmHg]から小さいものでは、エパール®（エチレン-酢酸ビニル共重合体）の 0.033×10^{-11} [cc·cm/cm²/sec·cmHg]（いずれも37℃、0%RHでの値）まで変化する係数である。各樹脂の酸素透過係数の値については、特公昭57-42493号公報を参照されたい。

本発明において、内外表面層及びブレンド物層に使用するエチレンテレフタレート単位を主体とするポリエステルは、ポリエチレンテレフタレートに代表されるように、成形性や耐クリープ性等の機械的性質に優れていると共に二軸方向への分子配向が可能であることから二軸延伸ブロー成形に向き、ガスバリアー性も比較的良好のものである。

本発明のブレンド物層に用いるポリアミドは、ジアミン成分、ジカルボン酸成分及びアミノカル

チレンテレフタレート単位を主体とするポリエステルとの化学的親和性が向上することによるものと思われる。

本発明においては、前記エチレンテレフタレート単位を主体とするポリエステルと、ポリアミドを5：95乃至85：15の重量比、特に10：90乃至80：20の重量比で含有することが重要であり、上記範囲よりもポリアミドの量が少ないと、ガスバリアー性の点において不満足なものとなり、上記範囲よりもポリアミドの量が多いと成形性の点で不満足なものとなる。

本発明において、複数種の熱可塑性樹脂は、それらの算術平均的伸び率（ $\bar{\epsilon}$ ）よりも高い伸び率を有するブレンド物が形成されるような量比で、ブレンド物とすることが重要である。本明細書において、伸び率（ ϵ ）とは、下記式

$$\epsilon = 100 \left(\frac{L_t - L_0}{L_0} \right) \quad (1)$$

式中、 L_t はバリソン方向或いは、バリソンと直角方向のうち先に破断が生じた方

向の破断長を表わし、 L_0 は破断に対応する方向の初期長を表わす。

で表わされる値であり、また算術平均的伸び率($\bar{\epsilon}$)は

$$(\bar{\epsilon}) = \epsilon_1 \cdot x_1 + \epsilon_2 \cdot x_2 + \cdots + \epsilon_n \cdot x_n$$

$$= \sum_{n=1}^n \epsilon_n \cdot x_n \quad (2)$$

式中、 ϵ_n はブレンド物中に含有されるエチレンテレフタレート単位を主体とする熱可塑性樹脂を単独で押出成形したシートの伸び率であり、 x_n はブレンド物中に含有される上記熱可塑性樹脂の重量分率であり、 n は2以上で且つブレンド物中に含有される熱可塑性樹脂の数に等しい数である。

で定義される値である。本発明においては、複数種の熱可塑性重合体を、上記式(2)の算術平均的伸び率($\bar{\epsilon}$)よりも高い伸び率を示すような量比で組合せて、ブレンド物とする。

本発明において、前述した諸要件を満足するように複数種の熱可塑性樹脂を組合せた場合、延伸

ブロー成形性の予想外の改善が行われる。本発明において、二軸延伸ブロー成形性の改善が顕著に行われることの理由は、未だ十分には明らかでない。しかしながら、本発明に使用する熱可塑性樹脂は、高い溶解度指数で示されることから明らかな通り、重合体鎖間に強い水素結合を形成させるような極性基を有していると共に、これらの樹脂は何れも極性の強い溶媒に溶解可能であることからみて、本発明におけるブレンド物においては、複数種の熱可塑性樹脂が相互に該樹脂を可塑化するように作用していることも理由の一つとして考えられる。

本発明においては、前記ブレンド物を、エチレンテレフタレート単位を主体とするポリエステルではさむサンドイッチ構造を採ることも重要である。この構造により、エチレンテレフタレート単位を主体とするポリエステルの二軸延伸ブロー成形に適した性質を、本来二軸延伸ブロー成形に適さないポリアミド樹脂を含有するブレンド物層に適用でき、高いガスバリアー性を保持したまま二

軸延伸ブロー成形が可能となるのである。

(発明の好適態様)

エチレンテレフタレート単位を主体とするポリエステル

本発明に用いるエチレンテレフタレート単位を主体とするポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレートが好適に使用されるが、ポリエチレンテレフタレートの本質を損なわない限り、エチレンテレフタレート単位を主体とし、他のポリエステル単位を含むコポリエステルをも使用し得る。このようなコポリエステル形成用の共重合成分としては、イソフタル酸・ p - β -オキシエトシキ安息香酸・ナフタレン2,6-ジカルボン酸・ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボン酸・5-ナトリウムスルホイソフタル酸・アジピン酸・セバシン酸またはこれらのアルキルエステル誘導体などのジカルボン酸成分、プロピレングリコール・1,4-ブタンジオール・ネオペンチルグリコール・1,6-ヘキシレングリコール・シクロヘキサジメタノール・ビスフェノールAのエチレ

ンオキサイド付加物、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどのグリコール成分を挙げることができる。

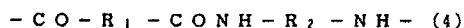
用いる熱可塑性ポリエステルは、器壁の機械的な性質の点からは、フェノール/テトラクロロエタンの重量比が50:50の混合溶媒中で30℃における固有粘度が0.5以上、特に0.6以上であることが望ましい。更にこのポリエステルは顔料・染料等の着色剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤などの添加剤を含有することもできる。

ポリアミド成分

本発明において使用するポリアミド成分は、それ自体ガスバリアー性及び成形加工性に優れているという特徴を有しており、前述したポリエステルとブレンドすることによって、該ポリエステルの成形性を損なうことなく、ガスバリアー性が顕著に向上し、また耐衝撃性等の機械的特性も向上させることが可能となる。

ポリアミド成分は、これに限定されないが、下記式で表わされるようなアミド反復単位、を有す

るコポリマーであることが好ましい。



式中、 R 、 R_1 は及び R_2 はアミノカルボン酸成分、ジアミン成分、ジカルボン酸成分のいずれかである。但し、 R 、 R_1 は及び R_2 はそれぞれ異なる基である。

ポリアミド成分は、含有するジアミン成分、ジカルボン酸成分及びアミノカルボン酸成分の合計量の内 20 乃至 80 モル%の成分が、芳香族基含有成分であることが重要であり、上記式において、芳香族基を有するジアミン成分、ジカルボン酸成分及びアミノカルボン酸成分は、芳香族基を有さないジアミン、ジカルボン酸、アミノカルボン酸と組合されてアミド反復単位を構成する。

本発明に使用するポリアミドのアミド反復単位を構成するジアミン成分、ジカルボン酸成分及びアミノカルボン酸成分の例としては、下記の通りである。

タレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等。

② 芳香族基を有さないジカルボン酸成分

炭素原子数が 5 乃至 18 の範囲にある樹脂族系、脂環族系または芳香族系のジカルボン酸成分単位であり、具体的にはグルタミン酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの α 、 ω -脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサン-1,3-ジカルボン酸、シクロヘキサン-1,4-ジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸等。

アミノカルボン酸成分

アミノカルボン酸成分としては、炭素原子数が 5 乃至 12、好ましくは 6 乃至 10 のアミノカルボン酸成分単位であり、アミノカルボン酸のみならず、共縮合ポリアミド分子中でアミノカルボン酸成分単位を形成するラクタム類をも包含する。該アミノカルボン酸成分単位として具体的には、7-アミノヘプタン酸、パラ-アミノメチル安息

ジアミン成分

① 芳香族ジアミン成分

メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、パラ-ビス(2-アミノエチル)ベンゼン、ベンジジン、4,4'-ジアミノスチルベンゼン、4,4'-ジアミノスチルベンゼン-2,2'-ジスルホン酸、4,4'-ジアミノフェニルスルホキシド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、2,4-ジアミノアゾベンゼン、1,5-ジアミノナフタレン、3,6-ジアミノアクリジン。

② 芳香族基を有さないジアミン成分

炭素数 2 乃至 20 の脂肪族或いは、脂環族ジアミン。例えば、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、及び 2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン等のアルキル置換ジアミン類、及びピペラジン等。

ジカルボン酸成分

① 芳香族ジカルボン酸成分

テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、ナフ

香酸、8-アミノ吉草酸、 ϵ -アミノカブロン酸、 ω -アミノカプリル酸、 ω -アミノカプリン酸、 ϵ -カプロラクタム等を例示することができる。

上述したようなアミド反復単位を有するポリアミドとしては、具体的には、例えば、特公昭 50-1156 号公報、特公昭 50-5751 号、特公昭 50-5753 号、特公昭 50-10196 号、特開昭 50-29697 号、特開昭 60-232952 号、特開昭 60-240452 号その他の各公報に開示されているポリアミドを使用することができる。

ポリアミドの分子量は、一般に、フィルム成形能を有する範囲内にあれば、特に制限なく使用し得るが、98%硫酸 10.0 cc に 1 g の重合体を溶解して、20℃で測定したときの相対粘度が 1.8 乃至 3.5 の範囲にあることが一般には望ましい。この相対粘度が 1.8 よりも小さいポリアミド類は、他の樹脂と組合せて二軸延伸ブロー成形したときに、機械的強度に優れた成形品を与えること

が屢々困難であり、またこの相対粘度が上記範囲よりも高いポリアミドは一般に熔融成形能が劣るようである。

多層構造

本発明の一つの態様においては、前述したブレンド物の少なくとも一個の層と、 23°C の温度及び $7 \times 10^{-1} \text{ dyne/cm}^2$ の応力下で初期弾性率と遅延弾性率との和が $1 \times 10^{-10} \text{ dyne/cm}^2$ 以上であり、定常流粘性率が $1 \times 10^{-11} \text{ poise}$ 以上であり、且つ遅延時間が $6 \times 10^{-6} \text{ sec}$ 以下である熱可塑性樹脂の少なくとも一個の層とから成る積層構造物としてパリソンに成形し、耐クリープ性により一層優れた多層ブロー成形物とする。

一般に、熱可塑性重合体の如き粘弾性体に時間 t の間、応力 S を作用させた場合、 t の短いときは粘弾性体的に挙動し、 t が増加すると弾性の他に粘性の影響が表われてこの系は粘弾性的に挙動し、また t の十分大きいところでは粘性流動を生じる。これらの粘弾性的挙動は上述した初期弾性率、遅延弾性率、定常流粘性率及び遅延時間の諸

特性によってモデル的に表現することができる。

ブロー成形構造物を、炭酸飲料容器或いはエアゾール容器等の耐圧容器としての用途に供する場合には、容器壁を構成する材料は、優れたガスバリアー性を有することの他に、内容物の圧力に耐える適度な硬さ及び耐クリープ性と耐衝撃性との組合せが要求される。

第1図に示すように、熱可塑性樹脂aによってブレンド物bに挟まれ、サンドイッチ構造をとることも重要であり、この本発明の好適態様によれば、ガスバリアー性に優れた前記ブレンド物層に、粘弾性的特性は上記範囲による熱可塑性樹脂の層が積層されることによって、ブレンド物層単独から成るブロー成形構造物に比して、耐圧容器に必要な耐クリープ性及び硬さ等を著しく改善し、しかもこのような多層構造によって耐衝撃性も改善することができる。

上述した粘弾性特性の内、初期弾性率と遅延弾性率との和は、容器の硬さに関連しており、本発明においては、耐圧性の見地から温度が 23°C 、

応力が $7 \times 10^{-1} \text{ dyne/cm}^2$ の条件下で、その和は、 $1 \times 10^{-10} \text{ dyne/cm}^2$ 以上、特に $2 \times 10^{-10} \text{ dyne/cm}^2$ 以上であることが重要である。また定常流粘性率及び遅延時間は耐クリープ性に関連しており、本発明において、クリープを防止する見地から、定常流粘性率が $1 \times 10^{-11} \text{ Poise}$ 以上、特に $5 \times 10^{-11} \text{ Poise}$ 以上、遅延時間が $6 \times 10^{-6} \text{ sec}$ 以下、特に $3 \times 10^{-6} \text{ sec}$ 以下であることが重要である。

本発明において、耐気体透過性に優れたブレンド物層と耐クリープ性に優れた熱可塑性樹脂とは、種々の接合方式及び多層構成でラミネートすることができるが、ブレンド物層そのものに、ポリアミド等の主鎖または側鎖にカルボニル基を有する熱可塑性樹脂を含有する場合には、このブレンド物自体が耐クリープ性に優れた熱可塑性樹脂に対して一般に優れた熱接着性を示すので、格別の接着手段を用いることなく、同時熔融押出による直接積層構造物を得ることができる。

成形方法

本発明のブロー成形構造物は、上述したブレンド物の耐クリープ性熱可塑性樹脂との多層構造物からパリソンを形成させる点を除けば、それ自体公知の任意の手段で製造することができる。例えば、二軸延伸ブロー成形に使用するパリソンは、共押出成形或いは、共射出成形の任意の手段で成形することができる。

例えば、多層構造物をパイプの形に共押出成形し、このパイプを一定の長さに切断する。この切断されたパイプ内にマンドレルを挿入し、適当な割金型等の成形用金型を用いて、例えば、第2図に示す形状の有口有底パリソン1に成形する。即ち、第2図において、このパリソン1は一端2が開口し、且つ他端3が閉じて底となっている筒状体4から成っており、開口端部2或いはその近接部分には、ビード3或いは雄ネジ5の如き蓋の締結機構が筒状体4と一体に成形されている。このパリソンの成形温度は、一般に樹脂の軟化温度以上の温度であれば特に制限はないが、一般に 180 乃至 350°C の温度範囲から、パイプ端部

の溶着が完全に行われる温度を選ぶのがよい。有口有底バリソン1を、予じめ共射出成形したパイプから製造する代わりに、第2図に示す形状のキャビティを備えた開閉可能な金型を使用し、有口有底バリソンを共射出成形によって製造することもできる。

前述したブレンド物と耐クリープ性熱可塑性樹脂とを多層構造物として同時押出するには、同時押出する樹脂層の種類に対応する数の押出機、例えばブレンド物用の押出機と耐クリープ性樹脂押出用の押出機とを使用し、これらの各樹脂流を多層多重ダイを通して、多層バリソンの形に押出す。また多層射出成形においても、樹脂層の種類に対応した数の射出成形機を使用し、複数種の樹脂流を複合ノズルを通して金型のキャビティ内に射出する。

これらの共押出成形或いは射共出成形で製造された多層有口有底バリソンは、次いで割型内で前記バリソンの軸方向に延伸すると共に、該方向と直角方向に流体の吹込みにより延伸する。この軸

ことによって口部の成形を行う。

この他に、樹脂の種類や組合せによっては、例えば、特公昭44-25478号公報に開示されているような方法、もしくは無底の樹脂管状体の両端をクランプではさみ、最初に管状体を縦延伸した後にブロー用金型ではさみ、一端から流体を圧入して、該管状体を膨張させ、ブロー成形と同時に成形物の底部を溶着させる方法も用いることが可能である。

バリソンの二軸延伸ブローの条件は、用いる樹脂ブレンド物の組成等によって相違し、本発明のエチレンテレフタレート単位を主体とするポリエステルは、比較的結晶性の低い樹脂なので、そのガラス転移温度以上から結晶化開始温度以下の温度範囲内で延伸ブロー成形を行うのがよい。また結晶化速度が比較的速いので、押出バリソンを、1乃至5000℃/min、好ましくは5乃至1200℃/minの冷却速度で急激に冷却し前述の条件下で延伸ブロー成形を行うと成形物の透明性がより改善される。これら何れの場合にも、樹脂

方向への延伸と該方向と直角方向への延伸とは同時に行っても或いはこの順序に逐次的に行ってもよい。

例えば、本発明のブロー成形容器の製造法の一例を示す第3図において、バリソン1はマンドレル9とに支持されて、開閉可能な割型6、6のキャビティ7内に供給される。割型6、6とは垂直方向に相対的に移動し、その結果バリソン1をその軸方向に延伸する。これと同時にマンドレル9に設けられた流体吹込口8から、流体をバリソン1内に吹込むことにより、バリソンを軸方向に直角方向に延伸すると共に、ビンの形に成形する。この際、マンドレル9と割型6との相対的移動が完了した後、マンドレルに設けた吹込用開口或いは別のニードルから流体を吹込めば所謂逐次二軸延伸が行われることになる。予じめ成形した有口有底バリソンを使用する代わりに、連続したパイプ状のバリソンを二軸延伸ブロー成形に用いることができ、この場合には、パイプを延伸に先立って金型6のネックフィニッシュ部と咬み合わせる

ブレンド物や多層バリソンが夫々の樹脂に固有の熱的挙動を示す場合には、結晶化温度或いはガラス転移点が高い方の樹脂のそれを基準とする必要があることは当然のことである。本発明のブレンド物と耐クリープ性樹脂との多層構造物から成るバリソンの延伸性は、このバリソンの荷重-伸長曲線を各温度において測定することによって求めることができる。即ち、延伸ブロー成形が可能な温度の下限は、前記バリソンから切取った試料について所謂ネッキングが生じない温度として、容易に決定することができる。

バリソンの軸方向及びこれと直角方向への延伸効果は、ブレンド物の組成によっても著しく相違するが、一般には、50乃至150℃の雰囲気中に10乃至15分間放置した延伸試料の長さを測定して、二軸延伸成形後の構造物は、下記式

$$\sigma = 100 \left(\frac{L_s - L_e}{L_s} \right) \quad (5)$$

式中、 L_s は延伸ブロー成形物の長さ、

L_e は上記収縮処理後の平衡長

で定義される熱収縮率 (σ) が少なくとも5%以上、特に7%以上であれば、耐クリープ性、硬さ及び透明性の向上等の延伸配向による効果が付与されている。

このために、一般的に言って、パリソンの軸方向への延伸倍率は1.1乃至5.0倍、特に1.2乃至3.5倍の範囲にするのが望ましく、また軸方向と直角方向への延伸倍率は1.5乃至7.5倍、特に2.0乃至6.5倍の範囲とするのが望ましい。

パリソンの延伸速度は樹脂の種類によっても異なり、延伸後の成形物に前述した延伸効果が生じているような速度範囲であればよいが、特に10乃至6000000%/minの範囲内が好ましい。

マンドレル或いはニードルを通して、パリソン内に吹込む流体としては、空気、窒素、炭酸ガス、水蒸気或いはこれらの混合物等が使用でき、その圧力は、一般に3乃至30Kg/cm² (ゲージ) の範囲にあるのが望ましい。

得られた延伸成形構造物は、延伸ブロー成形用金型内或いはこの金型とは別の金型中で高速条件

下に熱処理して、配向の熱固定を行うことができる。熱処理は一般に100乃至200℃、特に110乃至170℃の温度で、1秒乃至1分間行うのがよい。

ブロー成形構造物

本発明のブロー成形構造物は、その用途によっても相違するが、一般に0.01乃至5dl/g、特に0.05乃至2dl/gの目付量 (樹脂単位g当りの容積) で製造され、且つ容器壁の厚さは0.02乃至3mm、特に0.05乃至1.5mmの範囲とすることができ、これの範囲内でガスバリアー性と、機械的強度、耐クリープ性、硬さ及び透明性との望ましい組合せを達成し得る。

本発明のブロー成形構造物は、更に前述したブレンド物から構成され且つ二軸延伸されていることに関連して、ブレンド物の層が同一厚みの場合、未延伸物と比較して、 $\frac{1}{2}$ 以下、特に $\frac{1}{3}$ 以下の酸素透過度、 $\frac{1}{3}$ 以下、特に $\frac{1}{4}$ 以下の炭酸ガス透過度及び $\frac{1}{3}$ 以下、特に $\frac{1}{4}$ 以下の水蒸気透過度を有している。例えば、ビール等の発泡酒や炭酸ガス飽

和清涼飲料水等は、プラスチック容器壁を透過して入る微量の酸素もその香味に対する影響が著しく大であるが、本発明によれば酸素に対するバリアー性を上記範囲に維持でき、その結果これら飲料の保存性を著しく向上させることが可能となる。更に本発明のブロー成形構造物は、炭酸ガス圧の低下も従来のプラスチックボトルに比して著しく低いレベルに保持することが可能となる。

かくして、本発明のブロー成形構造物は、液状或いはペースト状の食品や飲料、また液状の医薬、農薬或いは化粧品や香粧品、洗剤類等の内容物を、変質や減量が少なく保存することができる。

(発明の効果)

本発明によれば、前述した諸要件を満足する、エチレンテレフタレート単位を主体とするポリエステルを内外層とし、エチレンテレフタレート単位を主体とするポリエステルと、ジアミン成分、ジカルボン酸成分及びアミノカルボン酸成分の合計量の内20乃至80モル%の成分が、芳香族基

含有成分から成るポリアミド等を5:95乃至85:15の重量比で含有するブレンド物層との組合せをパリソンの成形に使用することにより、何れか一方の単独樹脂では不可能乃至困難であった、高いガスバリアー性を保持しながら二軸延伸ブロー成形することが可能となり、また成形に際しての延伸倍率を著しく向上させることが可能となり、本発明により得られた中空容器は優れたバリアー性と、機械的強度、硬さ、耐クリープ性及び透明性を有している。

(実施例)

本発明を次の実施例で更に具体的に説明する。なお、各実施例における各測定は、それぞれ下記の方法に準じて行った。

(1) ボトルの酸素透過度:

特公昭57-48459号公報に記載した方法に従って測定を行った。各サンプルの保存条件は温度が37℃、容器外湿度が20%RH、容器内湿度は100%RHであった。測定は1種類のボトルにつき、5本行い、相加平均値を

もって結果とした。

(2) 水分減少率：

1種類につき3本のボトルに、約1000gの水道水を充填し、口部をアルミフイルム付きのフィルムでヒートシールしキャッピングしたのち、50℃、10%RHの雰囲気中に7日間放置した後、下記式で表わされる水分減少率(L_w)、

$$L_w = 100 \times (L_0 - L_1) / L_0 (\%)$$

式中、 L_0 は初期水分重量を、また L_1 は上記雰囲気中に7日間放置した後の水分重量をそれぞれ表わす。

を求めた。結果は3本の相加平均値である。

(3) 落下強度：

1種類につき10本のボトルに、それぞれ1200gの15重量%の食塩水を充填し、-1℃の雰囲気中に3昼夜放置して取り出した後に、直ちに20℃の温度で1.2mの高さからコンクリート面へボトルの底面が当るように落下させた。そして下記式で定義される落下強度

④このようにして得られた各サンプルボトルを、22℃、60%RHの高温高湿槽内で一昼夜保存する。

⑤その後、キャップのセプタムより三方コック付き圧力計を差し込み、ドレインバルブを開けて、ボトル内平衡圧(ゲージ厚)が3.95 Kg/cm²(4.0ガスボリューム、以下GV.と記す。)になる迄、ガス抜きを行う。

⑥ボトル内圧を調整したサンプルボトルを再度22℃、60%RHの高温高湿槽に入れ、6時間安定させる。

⑦所定の時間後に、サンプルボトルを前記高温高湿槽から採り出し、水温20～22℃の超音波洗浄器内の水に浸し、5分間超音波をかけて、ボトルを軽く振動させる。

⑧その後、直ちにセプタムから圧力計を差し込み、差し込んでから1.0分後の圧力(ゲージ圧)を読み取る。

⑨測定したゲージ圧及び温度より、ガスボリューム換算表からプロットした、22℃におけ

(F_8)、

$$F_8 = 100 \times (10 - F_1) / 10 (\%)$$

式中、 F_1 は、1回目の落下で破損したボトルの本数を意味する。

を求めた。

(4) 炭酸ガス損失：

炭酸ガス損失の測定は、下記手順に従った。

なお、結果はN=5本の平均値を示す：

①予じめ、21.8gのクエン酸と、26.2gの重炭酸ナトリウムを。それぞれ測定試料の数だけ秤量しておく。

②空のサンプルボトル中に、満注内容積の50～80%の水道水を充填しておく。

③前記サンプルボトル中に、先に述べたクエン酸及び重炭酸ナトリウムを加え、さらに水道水を充填してボトル内を満注にした直後に、東洋食品機械工業製のM401A-PN型シーリングマシーンを使用して、セプタム付きのアルミニウム製キャップにより、ボトルの口部をシールする。

る下記式

$$y = 0.806x + 0.819$$

式中、 x は圧力(ゲージ圧、Kg/cm²)

を、 y はガスボリューム(GV)を、それぞれ示す。

を用いてガスボリュームを算出する。

なお、各実施例中の各表において、炭酸ガス損失、 ΔCO_2 (%)は下記式、

$$\Delta CO_2 = 100 \times \{1 - (y_{12} - y_0)\}$$

式中、 y_{12} は22℃、60%RHの高温高湿槽内に12週間保存した後のサンプルボトル内のガスボリュームを、 y_0 は初期ガスボリューム、即ち前記⑥の操作を終えた後のGVをそれぞれ表わす。

(5) 伸び率：

各種類のボトル壁面を、バリソン方向(ボトル軸方向)に、それぞれ長さが100mm、幅が10mmに切り取り室温で一昼夜放置した。その後、上記のサンプルをインストロン型引っ張り試験機を用いて、初期長(L_0)が50±0.5

mm、引っ張り速度が100mm・minの条件下で、室温で測定し、得られた破断長(L)から、明細書中の(1)式に従って破断伸び(伸び率、 ϵ)を計算した。結果は、各サンプルにつき10個の相加平均値をもって表わす。

実施例1

直径が65mm、有効長さが1430mmのフルフライト型スクリューを内蔵し、且つ2流路に分岐したメルトチャンネルを備えた内外層用押出機、及び直径が50mm、有効長さが1100mmのフルフライト型スクリューを備えた中間層用押出機との組合せ、及び多層三重ダイを用いて内径が24mm、長さが110mm及び肉厚が3.4mmのパイプを押出成形した。そして本文明細書に記載した方法に従って、300℃の条件下で前記パイプの一端を融着させ、底部を形成した後に、逆の一端を圧縮成形法(300℃)によって口部を形成、第1図に示すような有口有底バリソン(プリフォーム)に成形した。

成形に使用した合成樹脂は、内外層が、固有粘

度が0.9、示差熱分析法(昇温速度が10℃/min)による融点が255℃、溶解指数が10.7、及び23℃の温度及び 7×10^7 dyne/cm²の応力下で初期弾性率と遅延弾性率との和が 22.4×10^{10} dyne/cm²、定常流粘性率が 35.1×10^{11} poise、遅延時間が 0.26×10^6 secのポリエチレンアジバミド(MXD 6、相対粘度が2.22、前記示差熱分析法による融点が243℃、溶解指数が12.2、酸素透過係数が 0.1×10^{-11} cc・cm/cm²sec・cmHg)と、前記PETとの混合比(重量比が50:50のブレンド物であった。

得られた有口有底バリソンを試作の二軸延伸ブロー成形機を使用して、110℃の温度中で45秒間加熱した後、温度が10℃の金型内で、30Kg/cm²のブロー圧力で8秒間二軸延伸ブローを行い、満注内容積が1150ml、目付量が0.25dl/gの円筒状多層ボトルを成形した。該ボトルの層構成比は、外層:中間層:内層が厚さ比で3:2:1であった。以下、この多層ボトルをAを記す。

比較のため、前記の内外層用押出機のみを使用して、前記PET単体、前記MXD 6単体及び前記PETをMXD 6との混合比(重量比)が50:50のブレンド物から成る各ボトル(形状、満注内容積及び目付量は前記と同一。)を上述した押し二軸延伸ブロー条件で成形した。以下、前記PET単体ボトルをB、前記MXD 6単体ボトルをC、及び前記ブレンドボトルをDとそれぞれ記す。

更に比較のために、上述した多層押出機系を使用して多層バリソン(構成比は、厚さ比で、外層:中間層:内層=3:2:1)の共押出しを行い、該熔融バリソンをダイレクト/ブロー用金型を用いて、満注内容積が1150ml、目付量が0.25dl/gの円筒状ダイレクト・ブロー多層ボトルを成形した。以下、この多層ボトルをEと記す。

得られたA乃至Eの5種類のボトルについて、前述した各方法に従って、(1)酸化透過度、(2)水分減少率、(3)落下強度、(4)炭酸ガス損失及

び(5)伸び率をそれぞれ測定した。結果を第2表に記す。

第 2 表

ボトルのマーク	酸素透過度 [注1]	水分減少率 [%]	落下強度 [%]	炭酸ガス損失 [%]	伸び率 [%]
A	2.0	0.24	100	3.7	27.0
B	6.5	0.25	100	11.7	10.5
C	2.7	2.07	70	6.5	8.7
D	3.9	1.60	50	8.1	27.2
E	3.7	0.48	50	5.4	-

[注1] 単位はcc/m²·day·atm (37°C)

[注2] ボトルのマークAは実施例。他は比較例。

実施例 2

実施例 1 に記載した共押出し系及び二軸延伸ブロー装置を使用して、内外層に実施例 1 で使用したポリエチレンテレフタレート (PET) を用い、中間層にはイソフタル酸・アジピン酸・メタキシリレンジアミン共縮合ポリアミド (IMX 6、組成 (モル) 比は 2 1 : 2 9 : 5 0、相対粘度が 1.9 5、ガラス転移温度が 1 0 3 °C、溶解度指数が 1 1.9、酸素透過係数が $0.2 \times 10^{-11} \text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$) と、前記 PET との混合比 (重量比) が 8 0 : 2 0 のブレンド物を配した 3 層構成の多層ボトルを成形した。得られた多層ボトルの形状、満注内容積、目付量及び肉厚構成比は、すべて実施例 1 の場合と同じであった。

該ボトルについて、前述した方法に従って、(1) 酸化透過度、(2) 水分減少率、(3) 落下強度、(4) 炭酸ガス損失及び (5) 伸び率をそれぞれ測定した酸素透過度は $1.5 \text{cc} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm} (37^\circ \text{C})$ 、水分減少率は 0.2 9 %、落下強度は 1 0 0 % (破損なし)、炭酸ガス損失は 3.4 % 及び伸び率は

3 9.2 % であった。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明のブロー成形物の層構成を示すための拡大図であり、

第 2 図は、本発明のブロー成形物の製造に使用する有底バリソンの一例を示す断面図であり、

第 3 図は、二軸延伸成形法を説明するための説明図である。

a … 熱可塑性樹脂、b … ブレンド物

1 … バリソン、3 … ビード、4 … 筒状体、

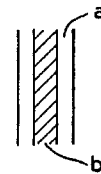
6 … 割型、7 … キャビティ、9 … マンドレル。

特許出願人 東洋製罐株式会社

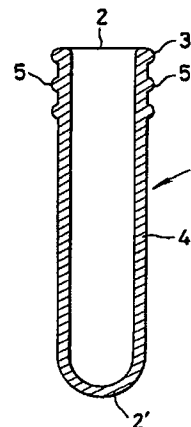
代理人 弁理士 鈴木 郁 男

代理人 弁理士 庄子 幸 男

第 1 図



第 2 図



第 3 図

